

稳恒强磁场对 Al-Cu 扩散偶界面中间相形成和生长的影响

Effect of High Magnetic Field on Intermetallic Compound Layers of Al-Cu Diffusion Couple

任 晓^{1,2}, 周文龙^{1,2}, 陈国清², 黄朝晖³, 张俊善²

(1 大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116085;

2 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116085; 3 北京航空材料研究院, 北京 100095)

REN Xiao^{1,2}, ZHOU Wen-long^{1,2},

CHEN Guo-qing², HUANG Zhao-hui³, ZHANG Jun-shan²

(1 State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and

Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116085, Liaoning, China;

2 School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian

116085, Liaoning, China; 3 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 研究了稳恒强磁场作用下 Al-Cu 扩散偶界面中间相组成和扩散行为。结果表明: 强磁场作用下扩散偶中间相厚度显著增加, 并且随磁场强度增大, 界面中间相组成发生变化。按照抛物线规律计算了强磁场作用下扩散偶中间相的扩散系数, 发现在平行和垂直于磁场的两个方向上扩散系数有显著差异, 垂直于磁场方向的扩散系数比平行于磁场方向更大。强磁场促进了 Al-Cu 扩散偶中 Al 和 Cu 原子的扩散, 加速了界面中间相的形成和生长过程。磁场作用差异导致了扩散的各向异性。利用原子扩散理论初步分析了产生上述现象的原因。

关键词: 稳恒强磁场; Al-Cu 扩散偶; 中间相; 扩散

中图分类号: TG111.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)08-0041-04

Abstract: Interfacial intermetallic compound (IMC) layers of Al-Cu diffusion couple under high magnetic field were investigated. The results show that high magnetic field increases the thickness of the IMC layers and the species of the IMC layers changes with the intensity of high magnetic field. According to the parabolic law, the diffusion coefficients of the IMC layers were calculated. It can be concluded that the high magnetic field increases the diffusion coefficient, and the diffusion coefficient in the vertical directions are greater than those in the parallel ones. These results demonstrate that high magnetic field promotes the diffusion, thus enhances the formation and growth of the interfacial IMC layers. High magnetic field leads to the anisotropic diffusion in orthogonal directions. The above phenomena were preliminarily interpreted using the atom diffusion theory.

Key words: high magnetic field; Al-Cu couple; intermetallic compounds; diffusion

超导强磁场具有便利、可靠和使用成本低等优点, 已成为材料、物理和生物等领域广泛利用的外界能量场。磁场强度达到 10T 数量级的强磁场对磁各向同性材料产生显著影响并可以作用到物质的原子尺度^[1]。世界各国学者就强磁场材料学已开展广泛的研究, 包括液/固相变^[2,3]、固/固相变^[4,5]、材料微观组织和性能^[6]和化学反应过程^[7]等。

Al-Cu 系铸造铝合金作为重要的工程材料具有高的强度和耐热性, 在航空航天等领域应用广泛^[8-13]。Al-Cu 二元合金可以形成 Al₂Cu, AlCu, Al₂Cu₃ 和 Al₄

Cu₉ 等八种中间相^[14], 采用 Al-Cu 扩散偶研究扩散和固相反应比较简单实用^[11,15]。Al-Cu 二元扩散偶扩散时相形成次序受多种因素影响。Jiang 等^[9]研究了 Al-Cu 多层薄膜从室温到 247℃ 范围内的固相反应, 发现生成相为 Al₂Cu 和 Al₄Cu₉。Peng 等^[10]报道了在轧制温度 430℃ 和 60% 轧制变形量制备的 Al-Cu 扩散偶, 在较低的烧结温度形成中间相 Al₂Cu, 在较高烧结温度形成中间相 Al₂Cu 和 Al₄Cu₉。Chen 等^[11]研究了冷轧法制备的 Al-Cu 双金属板, 在不同烧结时间和

烧结温度条件下的界面结构,指出随着烧结温度升高和烧结时间的增加,界面分别形成中间相 Al_2Cu , $AlCu$, Al_3Cu_4 和 Al_4Cu_9 。通过长时间高能机械球磨制备 $Cu-33\% Al$ (原子分数) 的 $AlCu$ 混合粉末, Lima 等^[12]发现有纳米结构的 $\gamma-Cu_{67}Al_{33}$ 相生成。另外, 刘晓涛等^[13]研究了交变磁场对冷轧 $AlCu$ 扩散偶界面中间相的影响, 实验所用磁场强度为 0.3T 和 0.5T, 结果表明施加交变磁场和无磁场条件下均形成中间相 Al_2Cu , $AlCu$ 和 Cu 侧非平衡相, 但施加交变磁场加速了中间相 $AlCu$ 的形成和长大, 同时使非平衡相层变窄。虽然对 $AlCu$ 扩散偶的研究很多, 但关于稳恒强磁场下对 $AlCu$ 扩散偶影响的研究报道较少。研究 $AlCu$ 扩散偶在强磁场下界面中间相的组成和长大行为, 对于探索强磁场对金属固态扩散的作用机制和强磁场的工程应用具有理论意义和实际价值。

本工作研究了在稳恒强磁场作用下 $AlCu$ 扩散偶界面中间相的组成及长大行为, 并从扩散理论角度初步分析了产生这种现象的原因。

1 实验材料及方法

实验用原料电解铜纯度为 99.5% (质量分数, 下同)、铝纯度为 99.7%。在 $24mm \times 24mm \times 10mm$ 的 Cu 板上加工 $\phi 10mm$ 的通孔, 用压力机把 $\phi 10.02mm \times 15mm$ 的 Al 棒(端部倒角) Al 棒压入 Cu 板的内孔中, 制成扩散偶, 如图 1 所示。

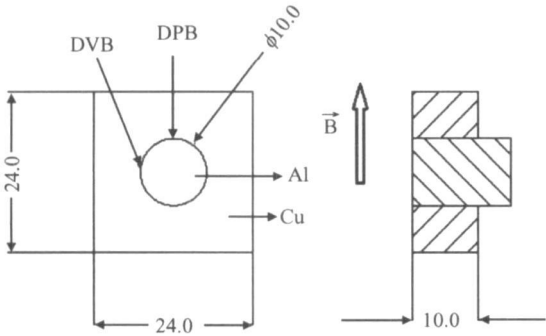


图 1 实验用扩散偶装置示意图
Fig. 1 Schematic of the diffusion couple in the present experiment

实验所用稳恒强磁场装置如图 2 所示, 可产生最大磁场强度为 10.02T 的稳恒磁场。实验时试样放置在磁场装置的中部, 其与磁场方向的关系如图 1 所示。

试样经 $500^\circ C/15h$ 扩散退火处理后, 用线切割方法沿磁场方向切开, 用水砂纸磨至 $1200^\#$, 再进行抛光处理, 然后用水冲洗和无水乙醇擦拭后吹干。利用电子探针(EPMA-1600)对扩散偶界面中间相进行线分

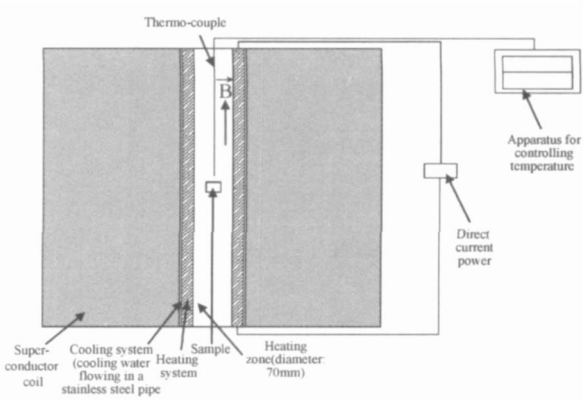


图 2 稳恒强磁场装置示意图
Fig. 2 Schematic of homogenous high magnetic field generation system

析和定量点分析。

界面中间相分析在 $AlCu$ 扩散偶界面与磁场方向分别呈平行和垂直的两个方向上进行。根据界面与磁场方向的关系, 这两个方向分别表示为 DVB 和 DPB。其中, DVB 表示 Al 和 Cu 原子的扩散流方向垂直于磁场方向, 而 DPB 表示 Al 和 Cu 原子的扩散流方向平行于磁场方向, 如图 1 所示。

2 结果及讨论

2.1 $AlCu$ 扩散偶界面中间相组成及长大行为

由 EPMA 线分析、定量点分析、 $AlCu$ 平衡相图^[14]及 Chen 等^[11]研究结果确定了各种中间相的组成(见图 3 和表 1)。每种中间相层的定量分析均选择五个测试点分别取 Al 和 Cu 原子分数的平均值。各种实验条件下形成的中间相类型、成分、厚度及扩散层总厚度见表 1。

图 3 显示试样经扩散退火处理和不同磁场强度强磁场作用后 Al, Cu 原子扩散距离与浓度的关系曲线。从图 3a 中可看出, 在无磁场条件下扩散退火处理后, 界面形成了四种中间相(两端部分表示 Al 和 Cu 的基体), 分别为 Al_2Cu , $AlCu$, Al_3Cu_4 和 Al_4Cu_9 。图 3b 和图 3c 是施加 3T 强磁场时, Al 和 Cu 原子扩散层情况, 与无磁场条件相比具有相同的四种中间相。这个结果与 Chen 等^[13]热轧法得到的 $AlCu$ 双金属板实验结果相一致; 而刘等^[15]用冷轧法制作的 $AlCu$ 扩散偶在交变磁场条件下实验仅得到 Al_2Cu 和 $AlCu$ 相, 其实验用交变磁场磁场强度较低、退火时间较短可能是造成差异的重要原因。在 5T 磁场强度条件下扩散处理, Al, Cu 原子扩散层形成的中间相仅仅是 Al_4Cu_9 和 $AlCu$, 而在 Al 侧形成了层状 $AlCu$ 共晶组织, 如图 3d, e

所示。在扩散偶扩散退火处理时得到共晶组织的情况极为少见,Moreno 等^[15]研究 Al 液浇铸到保温 Cu 板上形成的 Al-Cu 界面特征时发现共晶组织,其原因

在于熔化的 Al 液与 Cu 板间发生了互溶而生成 Al-Cu 二元共晶组织。本实验中形成的层状共晶组织的确切原因有待深入探究。

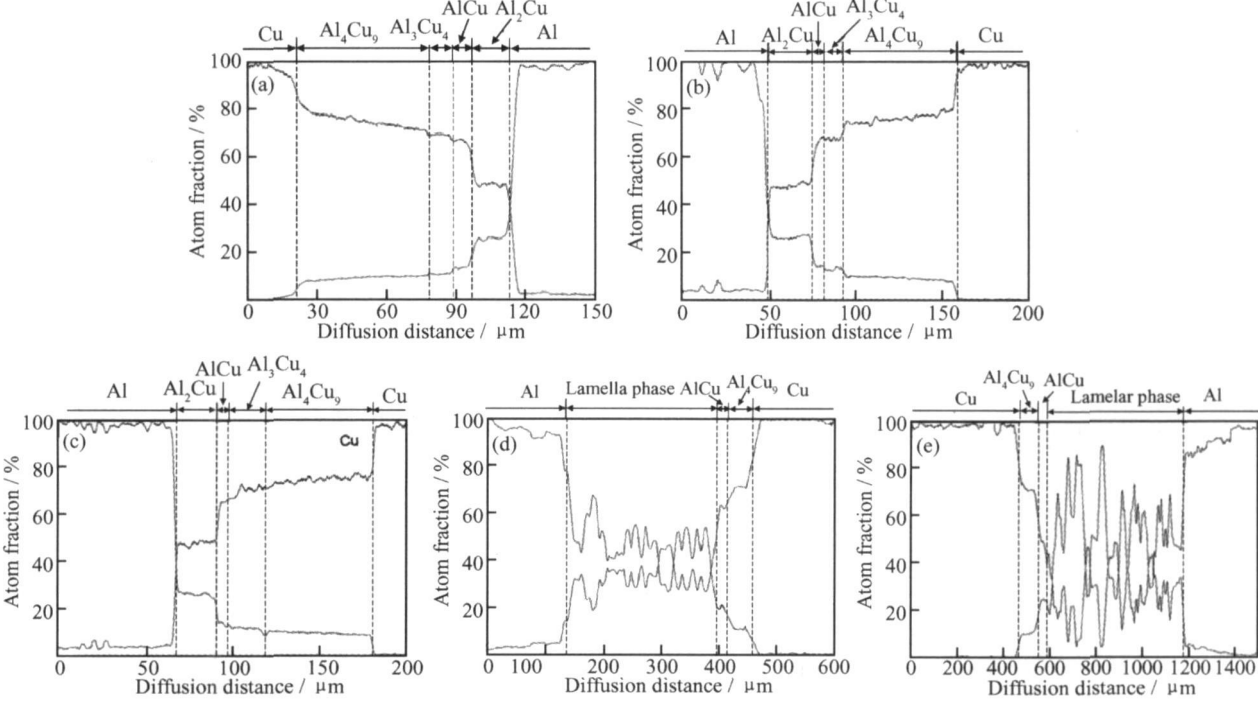


图3 不同磁场强度下 Al-Cu 扩散偶中间相原子扩散距离与浓度的关系

Fig. 3 Composition-distance profile of the interfacial IMC layers

(a) 0T; (b) 3T, DPB; (c) 3T, DVB; (d) 5T, DPB; (e) 5T, DVB

表 1 EPMA 定量分析 Al-Cu 扩散偶中各中间相的成分及层厚度

Table 1 Constitutional analysis by EPMA quantitative analysis and the thickness of each and total intermetallic phase in the diffusion couples treated at 500 °C for 15h with different magnetic intensities

Sample	The relation of the sample and B	Atom fraction of Al/ %	Atom fraction of Cu/ %	Nearest IMCs	Thickness of each IM C/μm	Total thickness of diffusion layers/μm
1	0T	65.549	34.451	Al ₂ Cu	15	94
		—	—	AlCu	10	
		44.197	55.803	Al ₃ Cu ₄	10	
		30.755	69.245	Al ₄ Cu ₉	59	
2	3T DPB	65.498	34.502	Al ₂ Cu	30	111
		—	—	AlCu	9	
		32.138	67.862	Al ₃ Cu ₄	15	
		—	—	Al ₄ Cu ₉	57	
2	3T DVB	66.111	33.889	Al ₂ Cu	21	120
		—	—	AlCu	6	
		33.917	66.083	Al ₃ Cu ₄	20	
		—	—	Al ₄ Cu ₉	73	
3	5T DPB	—	—	Lamellar phase	255	305
		—	—	AlCu	15	
		—	—	Al ₄ Cu ₉	35	
		—	—	—	—	
3	5T DVB	—	—	Lamellar phase	650	800
		—	—	AlCu	43	
		—	—	Al ₄ Cu ₉	107	
		—	—	—	—	

研究发现, 与无磁场下扩散退火相比, 在退火过程中施加强磁场使得: (1) 中间相层总厚度显著增加; (2) 随着磁场强度的增加, 中间相层厚度显著增加; (3) 在 Al 和 Cu 原子扩散流方向与磁场呈垂直 (DVB) 和平行 (DPB) 的两个方向上, 中间相层厚度并不相同。在垂直于磁场方向上, 中间相层增加的厚度明显更大。经计算, 3T 时在 DVB 方向上原子扩散速率是 DPB 方向上的 1.1 倍, 而在 5T 时这个数值增大到 2.6 倍。

扩散偶在施加强磁场条件下扩散退火, 中间相层厚度显著增加, 表明强磁场作用加快了原子的扩散过程, 促进了中间相的形成与长大, 从而加速了中间相的长大速度, 使中间相厚度增加。然而, 在扩散方向与磁场强度方向呈垂直和平行方向上, 中间相层厚度不同, 这表明在这两个方向上 Al (Cu) 原子扩散速率明显不同, 进而说明磁场方向也是影响扩散的重要因素, 其影响行为与机制正在进行深入研究。

2.2 强磁场作用对 Al-Cu 扩散系数的影响

扩散偶中间相的生长过程受原子体扩散控制, 则中间相厚度与扩散退火时间之间一般符合抛物线规律^[16]:

表 2 Al-Cu 扩散偶界面中间相扩散系数

Table 2 The diffusion coefficient in each Al-Cu diffusion couple

Magnetic field intensity / T	0	3DVB	3DPB	5DVB	5DPB
Diffusion coefficient / (cm ² · s ⁻¹)	1.85 × 10 ⁻⁷	2.67 × 10 ⁻⁷	2.28 × 10 ⁻⁷	1.19 × 10 ⁻⁵	1.72 × 10 ⁻⁶

用基于原子模型的方程来描述扩散系数:

$$D = \alpha^2 P \Gamma \tag{3}$$

式中: α 是原子每次跃迁的平均距离; Γ 是跃迁的频率; P 是原子在跃迁方向上的几率。由于强磁场作用将能量无接触地施加到物质的原子尺度上, 从而改变原子微观运动状态, 增加原子跃迁的频率, 导致扩散系数 D 显著增加; 磁场方向影响原子在跃迁方向上的几率 P , 因而 Al (Cu) 原子扩散系数各向异性。在 DVB 和 DPB 上 Al 和 Cu 扩散系数分别因强磁场的施加而改变, 由于施加强磁场的作用已经改变了扩散偶中互扩散系数; Al 是一种顺磁性材料, 而 Cu 是抗磁性材料, 在扩散过程中由于强磁场作用使原子受力和运动状态产生差异, 从而对两种原子扩散行为有不同程度的影响; 又由于在普通 Al-Cu 扩散偶中 Cu 向 Al 中扩散速率比 Al 向 Cu 中扩散速率大^[9]; 这些因素综合导致 Al 和 Cu 在 DVB 和 DPB 上扩散呈现差异。

3 结 论

(1) Al-Cu 扩散偶在 500℃/15h 扩散退火处理时

$$X(t) - X(0) = \sqrt{Dt} \tag{1}$$

$$D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT}) \tag{2}$$

式中: $X(t)$ 为经扩散退火时间 t 处理后生成中间相层厚度; $X(0)$ 为初始中间相层的厚度; t 为加热退火保温时间; T 为退火温度; D 为扩散系数; D_0 为自扩散系数; Q 为扩散激活能; R 为气体常数。Zhao 等^[5] 研究 Sn-3Ag-0.5Cu/Cu 扩散偶中金属间化合物层的生长行为, 发现在退火过程中施加 3T 和 8T 稳恒强磁场扩散偶中间相 Cu₅Sn₆ 的生长符合抛物线规律; Liu 等^[17, 18] 研究认为在电磁场作用下 Al-Mg 扩散偶中的中间相生长也符合抛物线规律。按照 (1) 式抛物线规律, 由表 3 的 Al-Cu 扩散偶界面中间相层厚度进行回归计算扩散系数, 见表 2。结果表明, 在 500℃/15h 条件下扩散系数随磁场强度增加而增大, 稳恒强磁场加速了 Al-Cu 扩散偶中 Al 和 Cu 原子的扩散。在 DPB 和 DVB 方向的扩散系数明显不同, 即磁场导致 Al-Cu 扩散偶中两种原子的在上述两个方向上扩散呈各向异性。

施加 3T 稳恒强磁场和不施加强磁场界面形成的中间相均为 Al₂Cu, AlCu, Al₂Cu₃ 和 Al₄Cu₉, 而施加 5T 强磁场时, 扩散偶界面形成了层状 Al-Cu 共晶组织, Al-Cu 和 Al₄Cu₉ 相。

(2) Al-Cu 扩散偶在扩散退火处理时, 强磁场作用加速原子扩散, 扩散系数显著增大; 随磁场强度增加, 扩散速度加快。

(3) Al 和 Cu 原子扩散流方向与磁场呈垂直 (DVB) 和平行 (DPB) 的两个方向的扩散产生各向异性, 在垂直于磁场方向扩散比平行于磁场方向大。

参考文献

[1] MOLODOV D A, BHAUMIK S, MOLODOVA X, et al. Annealing behaviour of cold rolled aluminum alloy in a high magnetic field[J]. Scripta Mater, 2006, 54: 2161- 2164.
[2] REN Z M, LI X, WANG H, et al. The segregated structure of MnBi in Bi-Mn alloy solidified under a high magnetic field[J]. Materials Letters, 2004, 58: 3405- 3409.
[3] 王晖, 任忠鸣, 徐匡迪, 等. 强磁场作用下 Al-Ni 合金中 Al₃Ni 析出相的凝固行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(7): 1033- 1035.

(下转第 78 页)

- amorphization from non-equilibrium solid solution phase in Fe-Cr-B-Ni-Mo spray coatings [A]. Electron Microscopy: Its Role in Materials Science [C]. Mike Meshii Symposium. Proceedings of Symposia, 2003, 279–286.
- [3] ZIMMERMAN S, KELLER H, SCHWIER G. New carbide based materials for spraying [A]. Thermal spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology [C]. Ohio, USA: Asm international, Materials Park, 2003, 227–233.
- [4] STOICA V, AHMED R, ITSUKAICHI T, et al. Sliding wear evaluation of hot isostatically pressed (HIPed) thermal spray cermet coatings [J]. Wear, 2004, 257: 1103–1124.
- [5] QIAO Y F, FISCHER T E, DENT A. The effects of fuel chemistry and feedstock powder structure on the mechanical and tribological properties of HVOF thermal-sprayed WC Co coatings with very fine structures [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172: 24–41.
- [6] SUDAPRASERT T, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G. Sliding wear behaviour of HVOF sprayed WC Co coatings deposited with both gas-fuelled and liquid-fuelled systems [J]. Wear, 2003, 255: 943–949.
- [7] LI H, KHOR K A, YU L G, et al. Microstructure modifications and phase transformation in plasma-sprayed WC Co coatings following post-spray spark plasma sintering [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 194: 96–102.
- [8] LIAO H, NORMAND B, CODDET C. Influence of coating microstructure on the abrasive wear resistance of WC/Co cermet coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 124: 235–242.
- [9] CHO J E, HWANG S Y, KIM K Y. Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 2653–2662.
- [10] SOUZA V, NEVILLE A. Linking electrochemical corrosion behaviour and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC-CrNi and WC/CrG-CoCr) [J]. Materials Science and Engineering, 2003, A352: 202–211.

基金项目: 北京市重大科技项目子项目资助 (H020420050021)

收稿日期: 2006-09-21; 修订日期: 2007-04-16

作者简介: 马光 (1979—), 男, 在读博士, 主要从事材料表面工程研究, 联系地址: 北京科技大学腐蚀与防腐中心 226 室 (100083)。

(上接第 44 页)

- [4] OHTSUKA H. Effects of strong magnetic fields on bainitic transformation [J]. Current opinion in Solid State and Materials Science, 2004, 8: 279–284.
- [5] ZHAO J, YANG P, ZHU F, et al. The effect of high magnetic field on the growth behavior of Sn-3Ag-0.5Cu/Cu IMC layer [J]. Scripta Mater, 2006, 54: 1077–1080.
- [6] MA G J, WU C W, ZHOU W L, et al. Initial study of strengthening of NiAl-Cr(Mo)-Hf alloys by strong magnetic field [J]. J Mater Res, 2005, 20(2): 295–298.
- [7] ZHANG Y D, ESLING C, LECOMTE J S, et al. Grain boundary characteristics and texture formation in a medium carbon steel during its austenitic decomposition in a high magnetic field [J]. Acta Materialia, 2005, 53: 5213–5221.
- [8] YING D Y, ZHANG D L. Solid-state reactions between Cu and Al during mechanical alloying and heat treatment [J]. Journal of Alloys and Compound, 2000, 311: 275–282.
- [9] JIANG H G, DAI J Y, TONG H Y, et al. Interfacial reactions on annealing Cu/Al multilayer thin films [J]. J Appl Phys, 1993, 74: 6165–6169.
- [10] PENG X K, WUHRER R, HENESS G, et al. On the interface development and fracture behaviour of roll bonded copper/aluminium metal laminates [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34: 2029–2038.
- [11] CHEN C Y, CHEN H L, HWAHG W S. Influence of interfacial structure development on the fracture mechanism and bond strength of aluminum/copper bimetal plate [J]. Materials Transactions, 2006, 47: 1232–1239.
- [12] LIM A J C DE, TRICHES D M, SANTOS V H F DOS, et al. Formation of γ -Cu₃₁Al₃₃ alloy by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys Compounds, 1999, 282: 258–260.
- [13] LIU X T, CUI J Z, YU F X. Effect of an alternating magnetic field on the phase formation in Al-Cu couple [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 2935–2936.
- [14] SCHAHAFER B, SERCOMBEL T B, LUMLEY R N. Liquid phase sintering of aluminium alloys [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 67: 85–91.
- [15] MORENO D, GARRETT J, EMBURY J D. A technique for rapid characterization of intermetallics and interfaces [J]. Intermetallics, 1999, 7: 1001–1009.
- [16] ANDERSON I E, COOK B A, HARRINGA J, et al. Microstructural modifications and properties of Sn-Ag-Cu solder joints induced by alloying [J]. J Electron Mater, 2002, 31(11): 1166–1174.
- [17] LIU X T, CUI J Z, GUO Y H, et al. Phase formation and growth in Al-Mg couple with an electromagnetic field [J]. Materials Letters, 2004, 58: 1520–1523.
- [18] 刘晓涛, 崔建忠, 郭艳辉, 等. 电磁场作用下 Al-Mg 扩散偶的界面层结构及长大规律 [J]. 稀有金属, 2004, 28(1): 93–96.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10477006); 教育部科学技术研究重点项目 (106055)

收稿日期: 2006-12-11; 修订日期: 2007-06-01

作者简介: 任晓 (1979—), 男, 博士, 现从事强磁场材料学研究, 联系地址: 辽宁省大连市大连理工大学材料科学与工程学院 (116085)。